

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(Ref. 3)

LITHIUM ION CONDUCTING POLYMER ELECTROLYTE

Patent Number: JP2024975
 Publication date: 1990-01-26
 Inventor(s): AKASHIRO KIYOAKI; others: 03
 Applicant(s): HITACHI MAXELL LTD
 Requested Patent: ☒ JP2024975
 Application Number: JP19880175535 19880714
 Priority Number(s):
 IPC Classification: H01M10/40 ; H01M6/18
 EC Classification:
 Equivalents: JP8031319B

Abstract

PURPOSE: To obtain good lithium ion conductivity in a solid shape at the room temperature by using a polymer different from polyethylene oxide for the component of a polymer electrolyte.
CONSTITUTION: A positive electrode 4 is arranged on a current collecting plate 1 side in a space 5 between the positive electrode current collecting plate 1 and a negative electrode current collecting plate 2; a negative electrode 6 is arranged on the current collecting plate 2 side in the space 5; a separator 7 is inserted between a positive electrode 4 and the negative electrode 6. A lithium ion conducting polymer electrolyte made of a composite body of lithium salt and an organic polymer is formed into a sheet shape for the separator 7; a cross-linked polymer cross-linked with triolether of an ethylene oxide-propylene oxide copolymer indicated by the formula 1 is used for this organic polymer. In the formula 1, R is H or CH₃; (x=0.1-0.5, (n)=1-20

Data supplied from the esp@cenet database - 12

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-24975

⑬ Int. Cl.³

H 01 M 10/40
6/18

識別記号

A
E

庁内整理番号

8939-5H
7239-5H

⑭ 公開 平成2年(1990)1月26日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 リチウムイオン伝導性ポリマー電解質

⑯ 特 願 昭63-175535

⑰ 出 願 昭63(1988)7月14日

⑱ 発 明 者 赤 代 清 明 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

⑱ 発 明 者 長 井 龍 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

⑱ 発 明 者 川 上 章 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

⑱ 発 明 者 梶 田 耕 三 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

⑲ 出 願 人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

⑳ 代 理 人 弁理士 三輪 鐵雄

明 細 書

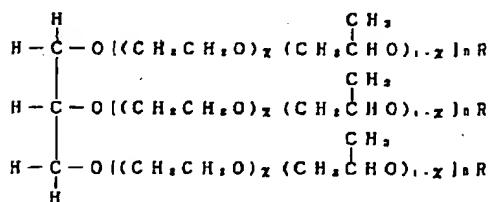
1. 発明の名称

リチウムイオン伝導性ポリマー電解質

2. 特許請求の範囲

(1) リチウム塩と有機ポリマーとの複合体からなるリチウムイオン伝導性ポリマー電解質において、上記有機ポリマーが下記式(II)で示されるエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体のトリオールエーテルを架橋した架橋ポリマーであることを特徴とするリチウムイオン伝導性ポリマー電解質。

式(II):



(式中、RはHまたはCH₃であり、xは0.1~0.5、nは1~20である)。

(2) 式(II)で示されるエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体のトリオールエーテル(ただし、式(II)中のRはHである)を架橋するための架橋剤が、ジイソシアナート、ジアミン、ジカルボン酸、ジカルボン酸塩化物、メチルロール化合物およびエピクロヒドリンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の2官能を有する有機物である請求項1記載のリチウムイオン伝導性ポリマー電解質。

(3) 式(II)で示されるエチレンオキサイド-プロピレンオキサイドのトリオールエーテルを架橋するための架橋剤が、クメンヒドロペーオキサイド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化カリウム、1-ブチルヒドロペーオキシド、ジクミルペーオキシドおよびジ-1-ブチルペーオキシドよりなる群から選ばれる少なくとも1種の有機過酸化化物である請求項1記載のリチウムイオン伝導性ポリマー電解質。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、リチウム電池、エレクトロクロミックディスプレイなどの電解質や、リチウムイオン温度センサー、リチウムイオン分離膜などの用途に供されるリチウムイオン伝導性ポリマー電解質に関する。

(従来の技術)

リチウム電池などのリチウムイオン伝導性固体電解質として、柔軟性がありフィルム状に成形することが容易なポリエチレンオキサイド系ポリマー電解質を用いる試みがなされている〔Fast Ion Transport in Solid P.131(1979)〕。

このポリエチレンオキサイド系ポリマー電解質は、ポリエチレンオキサイドとリチウム塩との複合体からなるものであり、その柔軟でフィルム状に成形することが容易であるという特性を生かして、これを薄膜化や小型化が要請されているリチウム電池に適用すれば、電池作製のための作業性や封止の面で有利となり、また低コスト化にも役立たせることができるという利点がある。また、その柔軟性によって、エレクトロクロミックディ

スプレイなどの電解質やリチウムイオン温度センサーなどとしても有用であると考えられる。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記ポリエチレンオキサイド系ポリマー電解質は、60℃以上の高温では溶解して比較的良好なリチウムイオン伝導性を示すものの、25℃程度の室温下では結晶性が高いためリチウムイオン伝導性が低く、室温下で用いられることがほとんどのリチウム電池や前述の各種用途に応用したときに、性能上十分に満足できないという問題があった。

したがって、本発明は、ポリマー電解質のポリマー成分として、上記ポリエチレンオキサイドとは異なるポリマーを用いることによって、室温で固体状で、かつ良好なリチウムイオン伝導性を示すポリマー電解質を提供することを目的とする。

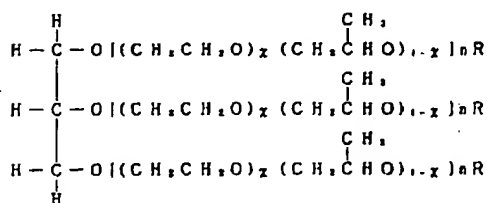
(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ポリマー電解質を構成させる有機ポリマーとしてエチレンオキサイド-プロピ

レンオキサイド共重合体のトリオールエーテルを架橋した架橋ポリマーを用いるときは、室温で固体状で、かつ良好なリチウムイオン伝導性を示すポリマー電解質が得られることを見出し、本発明を完成するにいたった。

すなわち、本発明は、リチウム塩と有機ポリマーとの複合体からなるリチウムイオン伝導性ポリマー電解質において、上記有機ポリマーが下記の式(Ⅲ)で示されるエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体のトリオールエーテルを架橋した架橋ポリマーであることを特徴とするリチウムイオン伝導性ポリマー電解質に関する。

式(Ⅲ)：



(式中、RはHまたはCH₃であり、xは0.1～

0.5、nは1～20である)。

上記式(Ⅲ)で示されるエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体のトリオールエーテルを架橋した架橋ポリマーをポリマー成分として用いることにより、室温下でも良好なリチウムイオン伝導性を示すようになるのは、次のような理由によるものと考えられる。

まず、そのポリマー成分の主要構成部分がエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体であり、このエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体におけるプロピレンオキサイドがその側鎖にメチル基を有しているため、その立体障害によってポリマーの結晶性が低くなり、結晶性の高いポリエチレンオキサイドをポリマー成分として用いていた従来のポリマー電解質に比べて、より低い温度でも良好なリチウムイオン伝導性を示すようになる。そして、架橋剤を用いて架橋するので、この架橋により液状のものも固体状にすることができ、式(Ⅲ)で示されるエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体のトリオール

エーテルとして、リチウムイオン伝導性の良好な分子量の低い鎖状のものを用いることができる。さらに、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体をトリオール（グリセリン）と反応させてエーテル化しているため、架橋により三次元構造にすることができ、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体を架橋剤だけで架橋する場合のような直鎖状の鎖延長が生じず、したがって、鎖状の鎖延長に基づくリチウムイオン伝導度の低下を防止することができる。以上のようにより、ポリマー成分の主要構成成分がプロピレンオキシドを含んでいること、イオン伝導度の高い、分子量の小さいものを用いること、三次元構造にすることができることなどが相乗的に働いて、高いリチウムイオン伝導性が得られるようになるものと考えられる。

ここで、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体のトリオールエーテルを架橋した架橋ポリマーとリチウム塩との複合体がリチウムイオン伝導性を有する理由について述べると、そ

のポリマー成分におけるエチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体が、従来使用のポリエチレンオキシドと同様に、その主鎖中に誘電率の高いエーテル結合を有しているため、そのエーテル結合を構成する酸素とリチウム塩とが錯体を形成することによるものである。

エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体のトリオールエーテルを示す式(II)において、 x はエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのモル比を示すものであり、本発明において、この x を0.1~0.5にするが、これは x が0.5より大きくなると、つまりエチレンオキシドが50モル%を超えると、結晶化度が増加して、室温付近でのリチウムイオン伝導性が低くなり、また x が0.1より小さい場合、つまりエチレンオキシドが10モル%より少ない場合は、プロピレンオキシドの割合が増加するためにキャリアイオンの量が少なくなりイオン伝導度が低下するからである。

また、式(II)における n はエチレンオキシド-

プロピレンオキシド共重合体の重合度を示すものであり、本発明において、この n を1~20にするが、これは n が20を超えると分子量が大きくなって、リチウムイオン伝導性が低下するからである。

上記式(II)で示されるエチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体のトリオールエーテルは、リチウムイオン伝導性ポリマー電解質のポリマー成分として用いるにあたって、架橋剤で架橋して架橋ポリマーにされるが、この架橋に際しては、2官能を有する有機物または有機過酸化物が用いられる。ただし、2官能を有する有機物は式(II)中の R が H の場合のみ用いることができ、有機過酸化物は式(II)中の R が H または CH_3 のいずれでも用いることができる。

2官能を有する有機物は、式(II)で示されるエチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体のトリオールエーテルの OH 基と付加、縮合反応を行って、架橋体（つまり、架橋ポリマー）を形成するが、このような2官能を有する有機物とし

ては、ジイソシアナート（例えば、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、メチレンジイソシアナート）、キシリレンジイソシアナートなど）、ジアミン（例えば、エチレンジアミン、ブトレンジアミンなど）、ジカルボン酸（例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸など）、ジカルボン酸塩化物（例えば、塩化スクシネルなど）、メチロール化合物（例えば、ジメチル尿素など）、エピクロロヒドリンなどがあげられる。

一方、有機過酸化物は、適当な温度に昇温すると、ラジカルを生じ、このラジカルは式(II)で示されるエチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体の水素を引き抜き、該ポリマー中にラジカルを生じさせる。そして、そのポリマー中に生じたラジカル同士が結合しポリマーの架橋を起こす。このような有機過酸化物としては、例えば、クメンヒドロパーオキシド、過酸化ベンジル、過酸化ラウロイル、過酸化カリウム、レーブチル

ヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジブチルペルオキシドなどがあげられる。

本発明において、式(II)で示されるエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体のトリオールエーテルをリチウムイオン伝導性ポリマー電解質のポリマー成分として用いるにあたり、架橋剤で架橋するのは、架橋することによって比較的分子量の小さいものも室温で固体状にすることができ、高いリチウムイオン伝導性を有するポリマー電解質を得ることが容易になるからである。すなわち、式(II)で示されるエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体のトリオールエーテルのエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体部分の重合度が大きくなり、分子量が高くなると、高いリチウムイオン伝導性が得られにくくなるが、架橋することによって固体状にすることにより、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体部分の重合度の低いもの、つまり、高いリチウムイオン伝導性が期待できるが、分子量が小さいために室温で固体状を保ち得ない

することによって得ることができる。

上記のように架橋ポリマーをリチウム塩溶液に浸漬することにより、リチウム塩が架橋ポリマー中のエーテル酸素に錯体を形成して結合し、溶媒除去後も上記結合が保たれて、架橋ポリマーとリチウム塩との複合体が得られる。

ポリマー電解質の形態は、その用途目的などによって適宜決められる。例えば、ポリマー電解質をリチウム電池用の電解質として用い、かつ正負両極間のセパレータとしての機能を兼ねさせる場合は、ポリマー電解質をシート状に形成すればよい。このシート状のポリマー電解質を得るには、前記架橋ポリマーをシート状に形成し、該シート状の架橋ポリマーをリチウム塩の有機溶媒溶液に浸漬後、有機溶媒を蒸発除去すればよい。上記シートとしては一般にフィルムと呼ばれているようなミクロンオーダーのきわめて薄いものも作製することができる。

また、本発明のポリマー電解質をリチウム電池の正極に適用する場合は、一般式(II)で示されるエ

ものを用いることができるようになるからである。

本発明において、式(II)で示されるエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体のトリオールエーテルを架橋した架橋ポリマーと共に、リチウムイオン伝導性ポリマー電解質を構成させるリチウム塩としては、従来のポリマー電解質に用いられているものがいずれも使用可能であり、その具体例をあげると、例えば、 LiBr 、 LiI 、 LiSCN 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiCF_3SO_2 、 LiHgI などがあげられる。これらのリチウム塩の使用量は前記架橋ポリマーに対して、通常1~30重量%の範囲、特に3~20重量%の範囲が好ましい。

本発明のリチウムイオン伝導性ポリマー電解質は、上記の架橋ポリマーとリチウム塩との複合体からなるものであるが、この複合体は、例えば、上記の架橋ポリマーをリチウム塩を溶解した有機溶媒溶液に浸漬し、上記リチウム塩溶液を架橋ポリマー中に浸透させてから、有機溶媒を蒸発除去

チレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体のトリオールエーテル、架橋剤、正極活性物質などを所定割合で加え、上記エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体のトリオールエーテルを架橋させた後、成形し、得られた成形体をリチウム塩の有機溶媒溶液に浸漬し、浸漬後、有機溶媒を蒸発除去すればよい。そうすることによって、ポリマー電解質と正極活性物質などが混在一体化したものが得られる。

ポリマー電解質を得るにあたって、リチウム塩を溶解させる有機溶媒としては、リチウム塩を十分に溶解し、かつポリマーと反応しない有機溶媒、例えば、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキソラン、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ジメチルフォルムアミドなどが用いられる。

第1図は上記した本発明のポリマー電解質を用いたリチウム電池の一例を示すもので、図中、1はステンレス鋼からなる方形平板状の正極集電板、2は周辺を一面凹へ段状に折曲した主面と同じ向

きの平坦状の周辺部2aを設けたステンレス鋼からなる浅い方形皿状の負極集電板、3は同極集電板1、2の対向する周辺部1a、2a間を封止する接着剤層である。

4は同極集電板1、2間に構成された空間5内において正極集電板1側に配された本発明のポリマー電解質と正極活性物質などを既述した方法にてシート状に成形してなる正極、6は空間5内において負極集電板2側に塗布されたリチウムまたはリチウム合金からなる負極、7は正極4と負極6との間に介在させた前記本発明のリチウムイオン伝導性ポリマー電解質をシート状に成形してなるセパレータである。

なお、上記正極4は、場合により正極活性物質とポリテトラフルオロエチレン粉末などの結着剤や電子伝導助剤とを混合してシート状に成形したものなどであってもよい。正極4に用いる正極活性物質としては、例えば TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 V_2O_6 、 VSe 、 NiPS_3 、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの1種もしくは

2種以上が用いられる。

このように構成されるリチウム電池は、セパレータ7が前記リチウムイオン伝導性ポリマー電解質からなるシート状物であることにより、また正極4が上記リチウムイオン伝導性ポリマー電解質を含む同様のシート状物であることによって、電池の薄型化や電池作製のための作業性、封止の信頼性などの向上に寄与させることができ、また液体電解質のような漏液の心配が本質的にないといった種々の利点を有する上に、上記ポリマー電解質がそのリチウムイオン伝導性にすぐれていることにより、一次電池としての放電特性や二次電池としての充放電サイクル特性に非常にすぐれたものとなる。

〔実施例〕

以下に、本発明の実施例を比較例と対比して説明する。

実施例1

ユニループ50TC-32(商品名、日本油脂社製で、式IIで示されるエチレンオキサイド-プロピ

レンオキサイド共重合体のトリオールエーテルの範囲内に属するポリマーであり、そのエチレンオキサイド部分のモル比は0.5で、数平均分子量2,800である。これを式IIにあわせて表示すると、 $x=0.5$ で、 $n \approx 9$ である)4gと過酸化ベンゾイル20mgを三角フラスコに入れ、マグネチックスターラーで攪拌後、得られた粘性溶液をニッケル板上に滴下し、アルゴンガスフロー中、ホットプレート上で70℃に加熱して8時間反応させて架橋し、架橋ポリマーを得た。得られた架橋ポリマーをニッケル板からはがし、アセトン中に浸漬し未反応物をアセトンに溶解除去した。続いて、架橋ポリマーを3重量%LiBF₄アセトン溶液中に8時間浸漬し、上記LiBF₄アセトン溶液を架橋ポリマー中に浸透させた後、アセトンを蒸発除去して、厚さ0.1mmのシート状のポリマー電解質を得た。

実施例2

H-4540-4(商品名、第一工業薬品社製で、式IIで示されるエチレンオキサイド-プロピレンオ

キサイド共重合体のトリオールエーテルの範囲内に属するポリマーであり、そのエチレンオキサイド部分のモル比は0.4で、数平均分子量3,000である。これを式IIにあわせて表示すると、 $x=0.4$ で、 $n \approx 9$ である)4gとヘキサメチレンジイソシアナート0.3gを三角フラスコに入れ、マグネチックスターラーで攪拌後、得られた粘性溶液をニッケル板上に滴下し、アルゴンガスフロー中、ホットプレート上で100℃に加熱して6時間反応させて架橋し、架橋ポリマーを得た。以後、実施例1と同様にして厚さ0.1mmのシート状のポリマー電解質を得た。

比較例1

数平均分子量600,000のポリエチレンオキサイド1gとLiBF₄0.326gをアセトニトリル5mlに溶解し、マグネチックスターラーで攪拌して均一に溶解した。得られた粘性溶液をガラス基板上に滴下し、常温下アルゴンフロー中で5時間放置した後、真空度 1×10^{-4} torr、温度120℃で10時間処理して、アセトニトリルを蒸発除去し、

厚さ 0.1mm のシート状のポリマー電解質を得た。

上記実施例 1～2 および比較例 1 のポリマー電解質の性能を調べるために、以下のイオン伝導度試験および電池の内部抵抗試験を行った。

(イオン伝導度試験)

実施例 1～2 のポリマー電解質は Au (金) 板でサンドイッチ状にはさみ、比較例 1 のポリマー電解質はその上に Au くし型電極を蒸着法で形成し、電極間の交流インピーダンス解析を行い、25℃ のイオン伝導度を測定した。結果は第 1 表に示すとおりである。

第 1 表

	イオン伝導度 (S/cm)
実施例 1	4×10^{-3}
実施例 2	2×10^{-3}
比較例 1	1×10^{-3}

また、種々の温度条件下でのイオン伝導度を上記と同様にして測定した結果は、第 2 図に示すと

第 2 表

	内部抵抗 (Ω)		
	25℃	60℃	100℃
実施例 1	250	55.6	20
実施例 2	500	100	31.3
比較例 1	100,000	14.2	4.5

以上の試験結果から明らかなように、本発明の実施例 1～2 のポリマー電解質は、25℃ で $2 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3}$ S/cm の高いイオン伝導度を示したが、ポリエチレンオキサイドをポリマー成分として用いた比較例 1 のポリマー電解質は、25℃ でのイオン伝導度が 1×10^{-3} S/cm と低く、本発明の実施例 1～2 のポリマー電解質に比べてイオン伝導性が劣っていた。また第 2 表に示すように、本発明の実施例 1～2 のポリマー電解質を用いたリチウム電池の 25℃ での内部抵抗は 250～500 Ω であったが、比較例 1 のポリマー電解質を用いたリチウム電池の 25℃ での内部抵抗は 100,000 Ω と非常に大

きである。第 2 図において、縦軸はイオン伝導度 (S/cm) であり、横軸は絶対温度の逆数 $10^3/T$ (K⁻¹) である。

(電池の内部抵抗試験)

実施例 1～2 および比較例 1 のポリマー電解質を用いた第 1 図に示す構成の総厚 0.5mm、一辺の長さ 1cm の正方形薄型リチウム電池を作製した。なお、負極にはリチウムとアルミニウムとの合金を、正極には実施例 1～2 および比較例 1 と同組成のポリマー電解質と TiS₂ とを含むシート状成形物をそれぞれ用いた。

これらのリチウム電池について、25℃、60℃、100℃ での内部抵抗を測定した結果を第 2 表に示す。

きかった。なお、第 2 図に示すように、ポリエチレンオキサイドをポリマー成分として用いた比較例 1 のポリマー電解質は、高温領域 (横軸の値が小さい領域) では、実施例 1～2 のポリマー電解質より、むしろイオン伝導度が高く、イオン伝導性がすぐれていたが、温度が低くなり、室温付近 (第 2 図の横軸の値が 3.35 付近) になると、イオン伝導度が大幅に低下して実施例 1～2 のポリマー電解質よりはるかに低くなった。

(発明の効果)

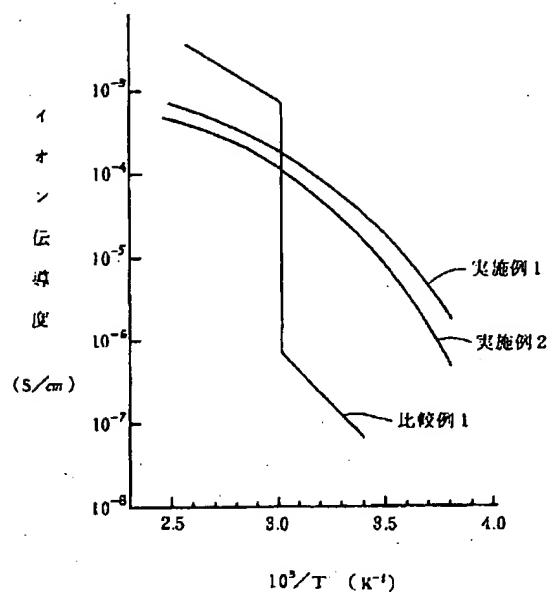
以上説明したように、本発明によれば、室温で固体状で、かつ高いイオン伝導性を示すリチウム伝導性ポリマー電解質を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

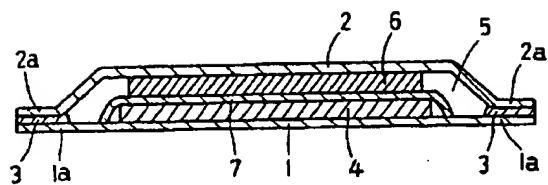
第 1 図は本発明のリチウムイオン伝導性ポリマー電解質を用いたリチウム電池の一例を示す縦断面図である。第 2 図は本発明および比較用のリチウムイオン伝導性ポリマー電解質のイオン伝導度と温度との関係を示す図である。

7…ポリマー電解質からなるセパレータ

第 2 図



第 1 図



7... ポリマー電解質からなるセパレータ